

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2004年 6月30日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2004-193710  
[ST. 10/C]: [JP2004-193710]

出 願 人  
Applicant(s):

レール・リキードーソシエテ・アノニム・ア・ディレクトワ  
ール・エ・コンセイユ・ドウ・スールベイランス・プール・  
レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジ  
ョルジュ・クロード

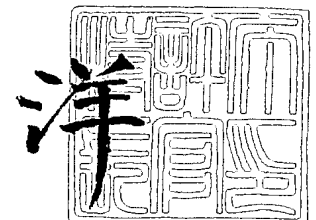
**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 24 FEB 2005  
WIPO PCT

2005年 1月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 B0004P0386  
【提出日】 平成16年 6月30日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01L 21/469  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市松代 4 - 1 5 - 2 つくば松代四丁目第二団地 1 - 2 0 4  
    【氏名】 クリスチャン・デュサラ  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市松代 2 - 1 3 - 3 アムールリベルテ 1 8 3 0 6 号  
    【氏名】 塚田 恵理  
【発明者】  
    【住所又は居所】 フランス国、7 5 0 1 2 パリ、リュ・ミシェル・シャール 1 2  
    【氏名】 ジャンマルク・ジラルド  
【特許出願人】  
    【識別番号】 591036572  
    【氏名又は名称】 レール・リキード・ソシエテ・アノニム・ア・ディレクトワール・エ・conseilユ・ドウ・スールベイランス・プール・レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロード  
    【国籍】 フランス  
【代理人】  
    【識別番号】 100058479  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 鈴江 武彦  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100091351  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 河野 哲  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100088683  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 中村 誠  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100084618  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 村松 貞男  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100092196  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 橋本 良郎  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 011567  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9808974

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

( $\text{SiH}_3$ )<sub>3</sub>N、( $\text{SiH}_3$ )<sub>2</sub>O および  $\text{Si}_3\text{H}_8$  からなる群より選択される少なくとも 1 種のシリコン源と、

一般式  $\text{MX}_n$  で表される金属前駆体（ここで、M は Hf、Zr、Ti、Ta および Nb からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属、n は 4 または 5、X は独立に Cl、NMe<sub>2</sub>、NMeEt、NEt<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>、OtBu、mmp、NBu および NtAm からなる群より選択される少なくとも 1 種）と、

O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub> および N<sub>2</sub>O からなる群より選択される少なくとも 1 種の酸化剤に水を添加したもの

を CVD チャンバーへ導入して基板表面で反応させることを特徴とする金属シリコンオキシサイドの製造方法。

## 【請求項 2】

( $\text{SiH}_3$ )<sub>3</sub>N、( $\text{SiH}_3$ )<sub>2</sub>O および  $\text{Si}_3\text{H}_8$  からなる群より選択される少なくとも 1 種のシリコン源と、

一般式  $\text{MX}_n$  で表される金属前駆体（ここで、M は Hf、Zr、Ti、Ta および Nb からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属、n は 4 または 5、X は独立に Cl、NMe<sub>2</sub>、NMeEt、NEt<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>、OtBu、mmp、NBu および NtAm からなる群より選択される少なくとも 1 種）と、

O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub> および N<sub>2</sub>O からなる群より選択される少なくとも 1 種の酸化剤と、

さらに必要であればアンモニア、第 1 アミン、第 2 アミンおよび第 3 アミンからなる群より選択される少なくとも 1 種の窒化剤と

を CVD チャンバーへ導入して基板表面で反応させることを特徴とする金属シリコンオキシナイトライドの製造方法。

## 【請求項 3】

温度を 300～700℃、圧力を 0.1～1000 Torr、シリコン源と酸化剤との比率を 1:1～1:1000、金属前駆体とシリコン源との比率を 100:1～1:100 に設定することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

( $\text{SiH}_3$ )<sub>3</sub>N と、

一般式  $\text{MX}_n$  で表される金属前駆体（ここで、M は Ti、Ta、Nb、Mo および W からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属、n は 4、5 または 6、X は独立に F、Cl、Br、NMe<sub>2</sub>、NMeEt、NEt<sub>2</sub>、NBu および NtAm からなる群より選択される少なくとも 1 種）と

を CVD チャンバーへ導入して基板表面で反応させることを特徴とするシリコンドープされた金属ナイトライドの製造方法。

## 【請求項 5】

さらに、アンモニア、第 1 アミン、第 2 アミンおよび第 3 アミンからなる群より選択される少なくとも 1 種の窒化剤を反応させることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

温度を 300～700℃、圧力を 1mTorr～1000 Torr、金属前駆体と ( $\text{SiH}_3$ )<sub>3</sub>N との比率を 100:1～1:100 に設定することを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の方法。

## 【請求項 7】

一般式  $\text{MX}_n$  で表される金属前駆体（ここで、M は Hf、Zr、Ti、Ta および Nb からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属、n は 4 または 5、X は独立に Cl、NMe<sub>2</sub>、NMeEt、NEt<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>、OtBu、mmp、NBu および NtAm からなる群より選択される少なくとも 1 種）と、

( $\text{SiH}_3$ )<sub>3</sub>N、( $\text{SiH}_3$ )<sub>2</sub>O および  $\text{Si}_3\text{H}_8$  からなる群より選択される少なくとも

1種のシリコン源と、

$H_2O$ 、 $O_2$ 、 $O_3$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ および $N_2O$ からなる群より選択される少なくとも1種の酸化剤および／またはアンモニア、第1アミン、第2アミンおよび第3アミンからなる群より選択される少なくとも1種の窒化剤を、

それぞれ所定の順序で、ALDチャンバーに所定時間だけ導入して基板表面で反応させた後にパージする操作を行うことを特徴とする金属シリコンオキサイドまたは金属シリコンオキシナイトライドの製造方法。

【請求項8】

一般式 $MX_n$ で表される金属前駆体（ここで、MはTi、Ta、Nb、MoおよびWからなる群より選択される少なくとも1種の金属、nは4、5または6、Xは独立にF、Cl、Br、 $NMe_2$ 、 $NMeEt$ 、 $NEt_2$ 、 $NtBu$ および $NtAm$ からなる群より選択される少なくとも1種）と、

$(SiH_3)_3N$ と、

必要に応じて、アンモニア、第1アミン、第2アミンおよび第3アミンからなる群より選択される少なくとも1種の窒化剤を、

それぞれ所定の順序で、ALDチャンバーに所定時間だけ導入して基板表面で反応させた後にパージする操作を行うことを特徴とするシリコンドーパされた金属ナイトライドの製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】金属シリコンオキシライドの製造方法、金属シリコンオキシナイトライドの製造方法、およびシリコンドープされた金属ナイトライドの製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、high-k絶縁膜として用いられる金属シリコンオキシライドまたは金属シリコンオキシナイトライドの製造方法、および金属配線のバリア層として用いられるシリコンドープされた金属ナイトライドの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

半導体デバイス寸法の急激な縮小に伴って、金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ(MOSFET)のスケーリングに関連して直接トンネリングによるゲートリーク電流が大きな問題になってきた。このため、SiO<sub>2</sub>ゲート絶縁膜の厚さは約1nmよりも薄くすることはできなくなっている。この対策として、将来の半導体デバイスには、ゲート絶縁膜としてより高誘電率(high-k)の材料を用いることが必要とされている。

## 【0003】

これまで、高誘電率(high-k)材料として、たとえばハフニウムオキシライドが検討されてきたが、最近ではハフニウムシリケートやハフニウムシリコンオキシナイトライドが最も有望とみなされている。ハフニウムシリケートやハフニウムシリコンオキシナイトライドに含まれるシリコンや窒素は、酸化雰囲気中でのhigh-k絶縁膜/基板界面におけるSiOの生成および拡散またはハフニウムシリサイドなどの形成を防止し、結晶化能を減少させる(すなわち結晶化温度を高める)作用を有する。

## 【0004】

従来、ハフニウムオキシライドのマトリックス中にシリコンを添加または置換した形態のハフニウムシリケートやハフニウムシリコンオキシナイトライドは、金属前駆体とジアルキルアミノシランSi(NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)<sub>4</sub>を用いたCVD(chemical vapor deposition)によって成膜されている(たとえば非特許文献1、非特許文献2、特許文献1参照)。一般的に、アルキルアミノシランは、金属前駆体との適合性を考慮して選択される。たとえばHf(NMeEt)<sub>4</sub>に対してはSi(NMeEt)<sub>4</sub>を組み合わせ、これらを溶液としていっしょに供給するか、またはこれらを混合した後に単一の液体注入システムで供給して、望ましくない気相反応を防止するようにする。

## 【0005】

しかし、上述した従来の方法では、シリコン源であるジアルキルアミノシランSi(NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)<sub>4</sub>が主な原因となって膜中に多量の炭素が混入し、high-k絶縁膜の誘電特性を劣化させる問題がある。また、上記のような液体の金属前駆体やシリコン源を用いる場合には蒸発器で蒸発させた後にCVDチャンバーへ導入する。この場合、金属前駆体とシリコン源とでは、一般的に揮発性が大きく異なるので、気化温度をうまく設定し反応ガスを適切に供給して膜中の金属/Si比を良好に制御することが困難になる。

## 【0006】

他の金属およびシリコンを含有する化合物の応用例は、Cu配線・電極とlow-k絶縁膜との間に挟まれるバリア層としての金属ナイトライドである。金属ナイトライドは、良好な導電性と適当な仕事関数を有し、しかもlow-k絶縁膜がCuによって汚染されるのを有効に防止できる。そして、バリア層の抵抗が低いことは、RC遅延を低減させる点で有利になる。

## 【0007】

従来、金属ナイトライドは、たとえば金属ハライド(TiCl<sub>4</sub>、TaCl<sub>5</sub>など)とアンモニアを用いたCVDにより成膜されている。しかし、この方法は、高いサーマルバジェット(thermal budget)およびプロセス温度(>650℃)を要し、BEOL(back-end-of-line)プロセスと適合しない。また、この方法ではNH<sub>4</sub>Cl粒子が生成するという問題がある。

## 【0008】

このため、金属ナイトライドは、代表的にはアミノ金属前駆体（TDMAT、TDEAT、TBTDET、TAIMATAなど）とアンモニアを用いたCVDにより成膜されるようになってきている（たとえば特許文献2参照）。このようなアミノ金属前駆体を用いると、たとえばCVD-TiN膜の膜質が向上することがわかっている。また、アミノ金属前駆体とシランSiH<sub>4</sub>とアンモニアを用いたCVDにより、少量のシリコンがドーパされた金属ナイトライドを成膜すると、バリア性を改善するのに有利であることがわかってきている。しかし、SiH<sub>4</sub>は蒸気圧が高く可燃性であるため、SiH<sub>4</sub>のリークによって深刻なダメージが発生するおそれがある。一方、シランに代わるシリコン源としてジアルキルアミノシランSi(NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)<sub>4</sub>を用いると、膜中に多量の炭素が混入してバリア層の抵抗が高くなる可能性が高い。

【非特許文献1】Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 42, No. 6A, pp. L578-L580, June 2003.

【非特許文献2】Applied Physics Letters, Vol. 80, No. 13, pp. 2362-2364, April 2002.

【特許文献1】米国特許公開公報2003/0111678 A1

【特許文献2】米国特許第6,602,783号明細書

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明の目的は、炭素混入量が低く、かつ金属/Si比が良好に制御され、良好なhigh-k絶縁膜として用いることができる金属シリコンオキサイドまたは金属シリコンオキシナイトライドを製造できる方法を提供することにある。

## 【0010】

本発明の他の目的は、炭素混入量が低く、良好なバリア層として用いることができる、シリコンドーパされた金属ナイトライドを低い成膜温度で製造できる方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

本発明の第1の実施形態に係る金属シリコンオキサイドの製造方法は、(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N、(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OおよびSi<sub>3</sub>H<sub>8</sub>からなる群より選択される少なくとも1種のシリコン源と、一般式MX<sub>n</sub>で表される金属前駆体（ここで、MはHf、Zr、Ti、TaおよびNbからなる群より選択される少なくとも1種の金属、nは4または5、Xは独立にCl、NMe<sub>2</sub>、NMeEt、NEt<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>、OtBu、mmp、NtBuおよびNtAmからなる群より選択される少なくとも1種）と、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>Oからなる群より選択される少なくとも1種の酸化剤に水（H<sub>2</sub>O）をCVDチャンバーへ導入して基板表面で反応させることを特徴とする。なお、Meはメチル、Etはエチル、mmpは1-メトキシ-1-メチルプロポキシド、tBuはt-ブチル、tAmはt-アミルである。

## 【0012】

本発明の第2の実施形態に係る金属シリコンオキシナイトライドの製造方法は、(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N、(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OおよびSi<sub>3</sub>H<sub>8</sub>からなる群より選択される少なくとも1種のシリコン源と、一般式MX<sub>n</sub>で表される金属前駆体（ここで、MはHf、Zr、Ti、TaおよびNbからなる群より選択される少なくとも1種の金属、nは4または5、Xは独立にCl、NMe<sub>2</sub>、NMeEt、NEt<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>、OtBu、mmp、NtBuおよびNtAmからなる群より選択される少なくとも1種）と、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>Oからなる群より選択される少なくとも1種の酸化剤と、さらに必要であればアンモニア、第1アミン、第2アミンおよび第3アミンからなる群より選択される少なくとも1種の窒化剤とをCVDチャンバーへ導入して基板表面で反応させることを特徴とする。

## 【0013】

本発明の第3の実施形態に係るシリコンドープされた金属ナイトライドの製造方法は、 $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ と、一般式 $\text{MX}_n$ で表される金属前駆体（ここで、MはTi、Ta、Nb、MoおよびWからなる群より選択される少なくとも1種の金属、nは4、5または6、Xは独立にF、Cl、Br、 $\text{NMe}_2$ 、 $\text{NMeEt}$ 、 $\text{NEt}_2$ 、 $\text{NtBu}$ および $\text{NtAm}$ からなる群より選択される少なくとも1種）とをCVDチャンバーへ導入して基板表面で反応させることを特徴とする。

#### 【0014】

本発明の第4の実施形態に係る金属シリコンオキサイドまたは金属シリコンオキシナイトライドの製造方法は、一般式 $\text{MX}_n$ で表される金属前駆体（ここで、MはHf、Zr、Ti、TaおよびNbからなる群より選択される少なくとも1種の金属、nは4または5、Xは独立にCl、 $\text{NMe}_2$ 、 $\text{NMeEt}$ 、 $\text{NEt}_2$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{OtBu}$ 、 $\text{mmp}$ 、 $\text{NtBu}$ および $\text{NtAm}$ からなる群より選択される少なくとも1種）と、 $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ 、 $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ および $\text{Si}_3\text{H}_8$ からなる群より選択される少なくとも1種のシリコン源と、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ および $\text{N}_2\text{O}$ からなる群より選択される少なくとも1種の酸化剤および／またはアンモニア、第1アミン、第2アミンおよび第3アミンからなる群より選択される少なくとも1種の窒化剤を、それぞれ所定の順序で、ALDチャンバーに所定時間だけ導入して基板表面で反応させた後にパージする操作を行うことを特徴とする。

#### 【0015】

本発明の第5の実施形態に係るシリコンドープされた金属ナイトライドの製造方法は、一般式 $\text{MX}_n$ で表される金属前駆体（ここで、MはTi、Ta、Nb、MoおよびWからなる群より選択される少なくとも1種の金属、nは4、5または6、Xは独立にF、Cl、Br、 $\text{NMe}_2$ 、 $\text{NMeEt}$ 、 $\text{NEt}_2$ 、 $\text{NtBu}$ および $\text{NtAm}$ からなる群より選択される少なくとも1種）と、 $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ と、必要に応じて、アンモニア、第1アミン、第2アミンおよび第3アミンからなる群より選択される少なくとも1種の窒化剤を、それぞれ所定の順序で、ALDチャンバーに所定時間だけ導入して基板表面で反応させた後にパージする操作を行うことを特徴とする。

#### 【発明の効果】

#### 【0016】

本発明の第1、第2または第4の実施形態に係る金属シリコンオキサイドまたは金属シリコンオキシナイトライド（high-k絶縁膜）の製造方法において用いられるトリシリルアミン[TSA]  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ 、ジシロキサン  $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ またはトリシラン $\text{Si}_3\text{H}_8$ は、従来の方で用いられていたジアルキルアミノシランと異なり、炭素フリーのシリコン源（またはシリコン源かつ窒素源）なので、金属シリコンオキサイドまたは金属シリコンオキシナイトライド中の炭素混入量を低減することができ、良好な特性を有するhigh-k絶縁膜を得ることができる。また、トリシリルアミン  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ 、ジシロキサン  $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ またはトリシラン $\text{Si}_3\text{H}_8$ は、揮発性がありガスとして容易に供給できるので、LPCVDの圧力領域ではhigh-k絶縁膜中の金属/Si比を制御するのに有利である。

#### 【0017】

本発明の第3または第5の実施形態に係るシリコンドープされた金属ナイトライド（Cu配線・電極とlow-k絶縁膜との間のバリア層）の製造方法において用いられるトリシリルアミン[TSA]  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ は、炭素フリーの窒素源かつシリコン源なので、シリコンドープされた金属ナイトライド膜への炭素混入量を低減することができ、良好な特性を有するバリア層を得ることができる。また、トリシリルアミン  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ は、アンモニアよりも強い還元性を有するため、成膜温度を低下させることができる。さらに、トリシリルアミン  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ は、シランよりも蒸気圧がかなり低い（大気圧未満）であるため、リークの危険性したがって燃焼の危険性が低い。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

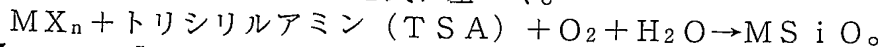
#### 【0018】

以下、本発明の実施形態をより詳細に説明する。



## 【0019】

本発明の第1の実施形態は、high-k絶縁膜として用いられる金属シリコンオキサイドMSiOのCVD (chemical vapor deposition) 法による製造方法である。この方法は、代表的には、以下の反応式に基づく。



## 【0020】

金属前駆体としては、一般式 $MX_n$  (nは4または5なので、 $MX_4$ または $MX_5$ ) で表されるものが用いられる。MはHf、Zr、Ti、Ta、Nbなどがあるがその限りではない。Mとしては特にHfが好ましい。Xは独立にCl、NMe<sub>2</sub>、NMeEt、NEt<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>、OtBu、mmp、NtBu、NtAmなどがあるがその限りではない。

## 【0021】

シリコン源としては、(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N、(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O、Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>などがあるがその限りではない。シリコン源としては、特に(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Nすなわちトリシルアミン(TSA)が好ましい。

## 【0022】

酸化剤としては、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>Oなどに水(H<sub>2</sub>O)を添加したものが用いられる。

## 【0023】

これらの反応ガスを同時にCVDチャンバーへ導入して基板表面で反応させることにより、金属シリコンオキไซด์を成膜することができる。

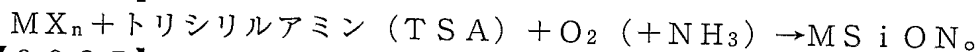
## 【0024】

この方法では以下のような条件でCVDが行われる。基板温度は300～700℃に設定することが好ましい。チャンバーの全圧は0.1～1000 Torrに設定することが好ましい。シリコン源と酸化剤との比率は1:1～1:1000に設定することが好ましく、1:10～1:100がより好ましい。金属前駆体とシリコン源との比率は100:1～1:100に設定することが好ましく、1:1～1:10がより好ましい。

## 【0025】

本発明の第2の実施形態は、high-k絶縁膜として用いられる金属シリコンオキシナイトライドMSiONのCVD (chemical vapor deposition) 法による製造方法である。この方法は、代表的には、以下の反応式に基づく。

## 【0026】



## 【0027】

金属前駆体としては、第1の実施形態に関連して説明したものが用いられる。

## 【0028】

第2の実施形態では、シリコン源かつ窒素源として、(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N、(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O、Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>など、特に好ましくは(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Nすなわちトリシルアミン(TSA)が用いられる。

## 【0029】

酸化剤としては、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>Oなどが用いられるが、第1の実施形態と異なり、水(H<sub>2</sub>O)を添加しない。

## 【0030】

必要に応じて用いられる窒化剤としては、アンモニア、第1アミン、第2アミン、第3アミンなどがあるがその限りではない。

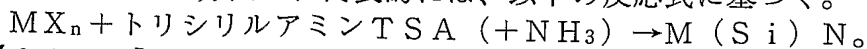
## 【0031】

これらの反応ガスを同時にCVDチャンバーへ導入して基板表面で反応させることにより、金属シリコンオキシナイトライドを成膜することができる。第2の実施形態に係る方法でも、第1の実施形態に係るこの方法と同様の条件でCVDが行われる。

## 【0032】

本発明の第3の実施形態は、Cu配線・電極とlow-k絶縁膜との間のバリア層とし

て用いられるシリコンドープされた金属ナイトライドM(Si)NのCVD法による製造方法である。この方法は、代表的には、以下の反応式に基づく。



#### 【0033】

金属前駆体としては、一般式 $MX_n$  ( $n$ は4、5または6なので、 $MX_4$ 、 $MX_5$ または $MX_6$ )で表されるものが用いられる。MはTi、Ta、Nb、Mo、Wなどがあるがその限りではない。Xは独立にF、Cl、Br、NMe<sub>2</sub>、NMeEt、NEt<sub>2</sub>、NBu、NBtAmなどがあるがその限りではない。

#### 【0034】

窒素源かつシリコン源としては、トリシリルアミン[TSA] (SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Nが用いられる。

#### 【0035】

また、窒化剤として、アンモニア、第1アミン、第2アミン、第3アミンなどを用いてもよい。

#### 【0036】

これらの反応ガスを同時にCVDチャンバーへ導入して基板表面で反応させることにより、シリコンドープされた金属ナイトライドを成膜することができる。

#### 【0037】

この方法では以下のような条件でCVDが行われる。基板温度は300～700℃に設定することが好ましい。チャンバーの全圧は1mTorr～1000Torrに設定することが好ましい。金属前駆体と窒素源かつシリコン源である(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Nとの比率は100:1～1:100に設定することが好ましく、1:1～1:10がより好ましい。

#### 【0038】

本発明の第4の実施形態は、high-k絶縁膜として用いられる金属シリコンオキシドMSiOまたは金属シリコンオキシナイトライドMSiONのALD (atomic layer deposition) 法による製造方法である。

#### 【0039】

金属前駆体、シリコン源（またはシリコン源かつ窒素源）、酸化剤、必要に応じて用いられる窒化剤としては、第1または第2の実施形態で説明したものが用いられる。

#### 【0040】

これらの反応ガスを、それぞれ所定の順序、たとえば金属前駆体、酸化剤、シリコン源の順で、ALDチャンバーに所定時間だけ導入して基板表面で反応させた後に不活性ガスをを用いてパージする操作を行うことにより、原子層単位で反応を進行させて、金属シリコンオキシドまたは金属シリコンオキシナイトライドを成膜することができる。

#### 【0041】

なお、シリコン源を酸化剤とともにALDチャンバーに導入してもよい。必要であれば窒化剤も同様にALDチャンバーに導入してもよい。

#### 【0042】

この方法では以下のような条件でALDが行われる。基板温度は300～600℃に設定することが好ましい。チャンバーの全圧は0.01～100Torrに設定することが好ましい。金属前駆体、シリコン源、酸化剤および/または窒化剤のALDチャンバーへの導入時間（パルス）は、それぞれ0.01～10秒に設定することが好ましい。

#### 【0043】

本発明の第5の実施形態は、Cu配線・電極とlow-k絶縁膜との間のバリア層として用いられるシリコンドープされた金属ナイトライドM(Si)NのALD法による製造方法である。

#### 【0044】

金属前駆体、窒素源かつシリコン源であるTSA、必要に応じて用いられる窒化剤としては、第3の実施形態で説明したものが用いられる。

#### 【0045】

これらの反応ガスを、それぞれ所定の順序、たとえば金属前駆体、TSAの順で、ALDチャンバーに所定時間だけ導入して基板表面で反応させた後に不活性ガスを用いてパージする操作を行うことにより、原子層単位で反応を進行させて、シリコンドープされた金属ナイトライドを成膜することができる。なお、必要があれば、窒化剤も同様にALDチャンバーに導入してもよい。

#### 【0046】

この方法では以下のような条件でALDが行われる。基板温度は300～700℃に設定することが好ましい。チャンバーの全圧は0.01～100 Torrに設定することが好ましい。金属前駆体、TSA、窒化剤のALDチャンバーへの導入時間（パルス）は、それぞれ0.01～10秒に設定することが好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0047】

以下、図面を参照しながら本発明の実施例を説明する。

#### 【0048】

##### （実施例1）

ハフニウムシリコンオキシナイトライドを成膜した実施例を説明する。

#### 【0049】

図1に本実施例において用いたCVD装置を示す。図1において、周囲にヒータを備えたCVDチャンバー11内にシリコンウェーハ1が装入され、シリコンウェーハ1表面に所望の膜が成膜される。CVDチャンバー11はポンプ12によって減圧される。液体容器21内には金属前駆体としてテトラキスジエチルアミノハフニウムHf (NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>が收容されている。Hf (NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>のキャリアガスとしてHeガス22が用いられる。液体容器21内のHf (NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>はHeガス22の圧力によって液体マスフローコントローラ23を通して蒸発器25へ送られる。また、Heガス22はマスフローコントローラ24を通して蒸発器25へ送られる。蒸発器25で蒸発したHf (NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>はHeとともにCVDチャンバー11へ供給される。ボトル31内にはトリシルアミン (TSA) が收容されている。TSAはマスフローコントローラ32を通してCVDチャンバー11へ供給される。TSAの配管の途中にはN<sub>2</sub>ガス33の配管が接続され、N<sub>2</sub>ガス33はTSAとともにCVDチャンバー11へ供給される。酸化剤であるO<sub>2</sub>ガス41はマスフローコントローラ42を通してCVDチャンバー11へ供給される。このCVD装置を用いて、以下のような条件でハフニウムシリコンオキシナイトライドを成膜した。

#### 【0050】

##### 〔条件1-1〕

圧力=0.35 Torr、温度=500℃、Hf (NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>流量=0.5 sccm、He流量=180 sccm、TSA流量=4 sccm、O<sub>2</sub>流量=40 sccm、N<sub>2</sub>流量=25 sccm。

#### 【0051】

この条件では、組成比がHf/Si=5:1、O/N=3:1であるハフニウムシリコンオキシナイトライドが135 Å/minの成膜速度で得られた。

#### 【0052】

##### 〔条件1-2〕

圧力=0.35 Torr、温度=400℃、Hf (NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>流量=0.5 sccm、He流量=180 sccm、TSA流量=4 sccm、O<sub>2</sub>流量=40 sccm、N<sub>2</sub>流量=25 sccm。すなわち、温度を400℃に下げたが、その他の条件は1-1と同じにした。

#### 【0053】

この条件では、組成比がHf/Si=6.6:1、O/N=4:1であるハフニウムシリコンオキシナイトライドが72 Å/minの成膜速度で得られた。

#### 【0054】

##### 〔条件1-3〕

圧力=1.0 Torr、温度=300℃、Hf (NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>流量=0.5 sccm、He流量=180 sccm、TSA流量=4 sccm、O<sub>2</sub>流量=100 sccm、N<sub>2</sub>流量=500 sccm。

【0055】

この条件では、Siが検出限界未満であり、O/N=13:1であるハフニウムオキシナイトライドが30 Å/minの成膜速度で得られた。

【0056】

(実施例2)

ハフニウムシリコンオキシサイドを成膜した実施例を説明する。

【0057】

図2に本実施例において用いたCVD装置を示す。図2のCVD装置は、図1のCVD装置とほぼ同様な構成を有するが、O<sub>2</sub>ガス42の配管の途中にH<sub>2</sub>Oを収容したバブラー43を設け、酸化剤としてO<sub>2</sub>とともにH<sub>2</sub>OがCVDチャンバー11へ供給されるようになっている点が異なる。このCVD装置を用いて、以下のような条件でハフニウムシリコンオキシサイドを成膜した。

【0058】

[条件2-1]

圧力=0.5 Torr、温度=400℃、Hf (NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>流量=0.5 sccm、He流量=160 sccm、TSA流量=4 sccm、O<sub>2</sub>流量=40 sccm、H<sub>2</sub>O流量=1.2 sccm、N<sub>2</sub>流量=20 sccm。

【0059】

この条件では、組成比がHf/Si=3.5:1であるハフニウムシリコンオキシサイド(Cは検出限界未満)が135 Å/minの成膜速度で得られた。

【0060】

(実施例3)

シリコンドープされたチタンナイトライドを成膜した実施例を説明する。

【0061】

図3に本実施例において用いたCVD装置を示す。図3において、周囲にヒータを備えたCVDチャンバー11内にシリコンウェーハ1が装入され、シリコンウェーハ1表面に所望の膜が成膜される。CVDチャンバー11はポンプ12によって減圧される。バブラー51内には金属前駆体として四塩化チタンTiCl<sub>4</sub>が収容されており、TiCl<sub>4</sub>の蒸気がCVDチャンバー11へ供給される。ボトル31内にはトリシルルアミン(TSA)が収容されている。TSAはN<sub>2</sub>ガスとともにマスフローコントローラ32を通してCVDチャンバー11へ供給される。なお、CVDチャンバー11からの排ガスは吸着器13を通して排気される。このCVD装置を用いて、以下のような条件でシリコンドープされたチタンナイトライドを成膜した。

【0062】

[条件3-1]

圧力=1 Torr、温度=625℃、TiCl<sub>4</sub>流量=5 sccm、TSA流量=4 sccm、N<sub>2</sub>流量=20 sccm、時間=15分間。

【0063】

得られた膜をAESにより分析したところ、微量のシリコンを含む化学量論組成のチタンナイトライドであった。この膜の厚さは約4000 Åであり、成膜速度は約270 Å/minであった。

【0064】

[条件3-2]

圧力=1 Torr、温度=550℃(この成膜温度は、TiCl<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>を用いる従来技術の成膜温度よりもかなり低い)、TiCl<sub>4</sub>流量=5 sccm、TSA流量=4 sccm、N<sub>2</sub>流量=20 sccm、時間=15分間。

【0065】

得られた膜をAESにより分析したところ、微量のシリコンを含む化学量論組成のチタンナイトライドであった。この膜の厚さは約290 Åであり、成膜速度は約19 Å/minであった。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】本発明の実施例1において用いたCVD装置の構成図。

【図2】本発明の実施例2において用いたCVD装置の構成図。

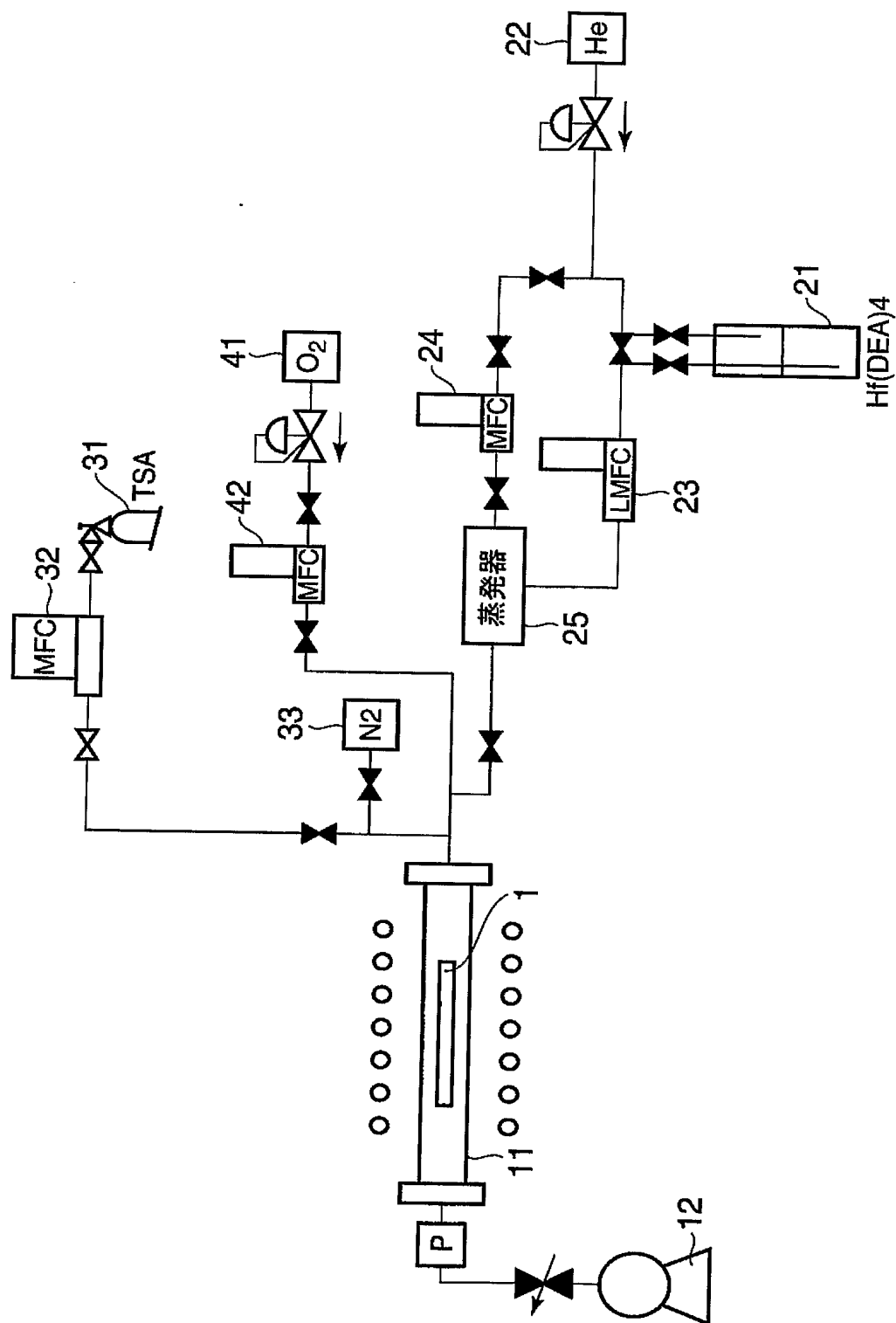
【図3】本発明の実施例3において用いたCVD装置の構成図。

【符号の説明】

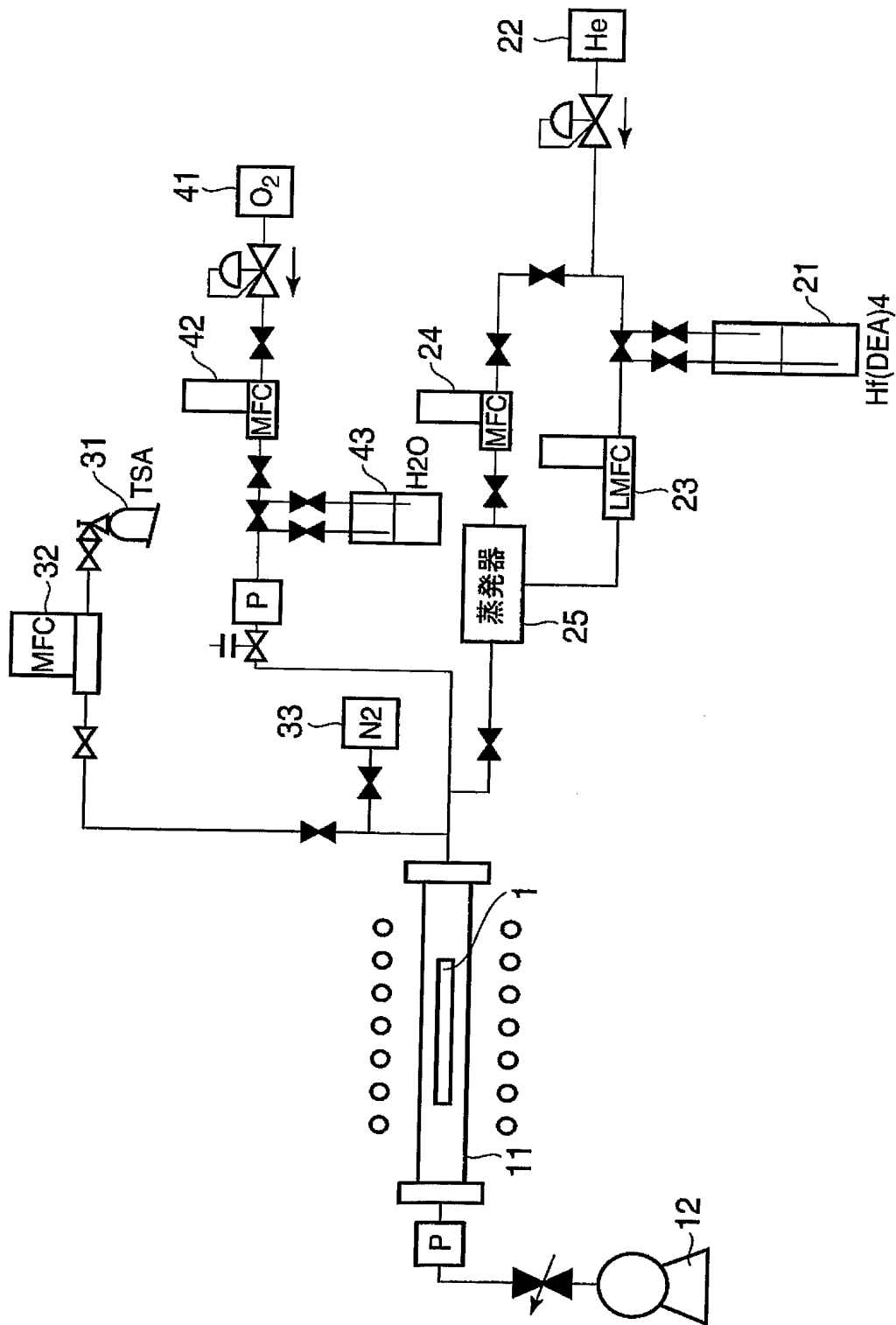
【0067】

1…シリコンウェーハ、11…CVDチャンバー、12…ポンプ、13…吸着器、21…液体容器、22…Heガス、23…液体マスフローコントローラ、24…マスフローコントローラ、25…蒸発器、31…ボトル、32…マスフローコントローラ、33…N<sub>2</sub>ガス、41…O<sub>2</sub>ガス、42…マスフローコントローラ、43…バブラー、51…バブラー。

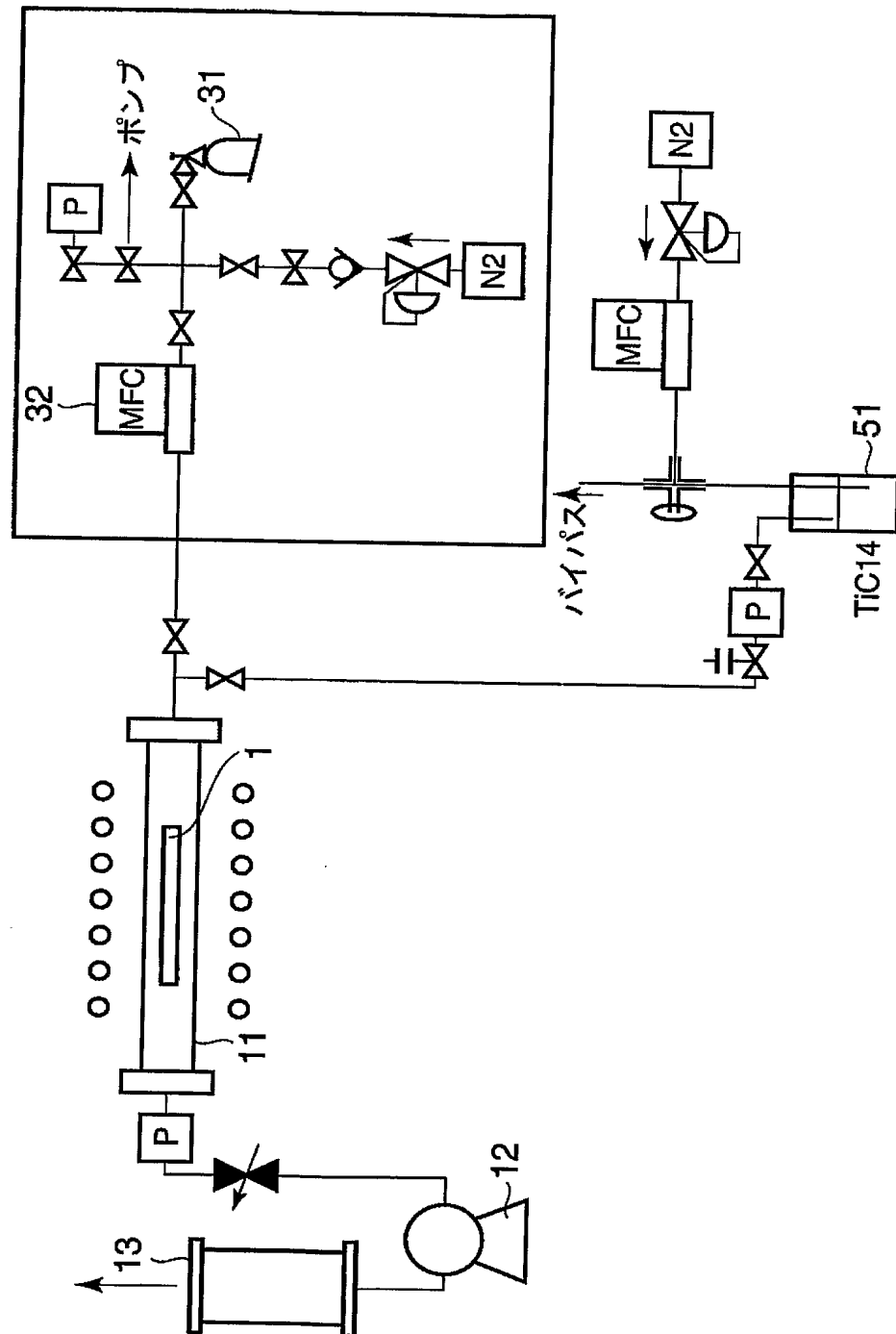
【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】



【図 3】





【書類名】要約書

【要約】

【課題】炭素混入量が低く、かつ金属／Si比が良好に制御され、良好なhigh-k絶縁膜として用いることができる金属シリコンオキシナイトライドを製造できる方法を提供する。

【解決手段】炭素フリーのシリコン源たとえば $(SiH_3)_3N$ と、一般式 $MX_n$ で表される金属前駆体たとえば $Hf(NEt_2)_4$ と、酸化剤たとえば $O_2$ とをCVDチャンバーへ導入して基板表面で反応させる金属シリコンオキシナイトライドの製造方法。

【選択図】 図1

特願 2004-193710

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[591036572]

1. 変更年月日

2002年 3月 1日

[変更理由]

名称変更

住所

フランス国、75321 パリ・セデクス 07、カイ・ドル  
セイ 75

氏名

レール・リキードーソシエテ・アノニム・ア・ディレクトワー  
ル・エ・コンセイユ・ドウ・スールベイランス・プール・レテ  
ユード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジ  
ユ・クロード